EINFLUSS DER BROMIERUNG AUF DEN KRISTALLINISCH-FLÜSSIGEN ZUSTAND AROMATISCHER VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

CURT REICHARDT

AUS BITTERFELD.

AGRAR. LANDW. BIBL.

HALLE a. S. 1909.

Referent: Herr Prof. Dr. Vorländer.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0037

Inhaltsverzeichnis.

I. Theoretischer Teil.

II. Experimenteller Teil.

A. Unverzweigte bromfreie Benzoësäurederivate.

B. m-Brombenzoësäurederivate.

C. o-Brombenzoësäurederivate.

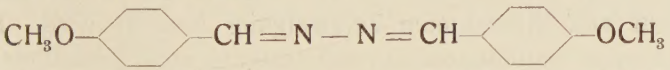
D. Versuche zur Kondensation von Amidobenzoësäuren mit aromatischen Aldehyden.

I. Theoretischer Teil.

Bei seinen Untersuchungen der Beziehungen zwischen dem kristallinisch-flüssigen Zustand und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen gelangte Vorländer[1]) zu dem Resultate, daß die Anisotropie der Flüssigkeiten bedingt wird durch die molekulare Gestalt der kristallinisch-flüssigen Substanzen. Das Molekül muß eine lineare, möglichst lange Struktur haben, um kristallinisch-flüssig zu sein. Die Verzweigung einer Kette übt auf den liquo-kristallinen Zustand einen abschwächenden Einfluß aus.

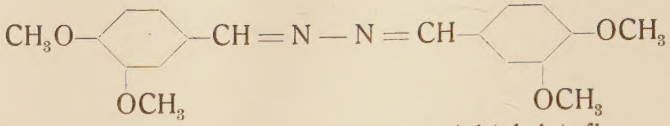
Bringt man zu den beiden Parasubstituenten im Benzolkern einen dritten Substituenten, so wird die Struktur verzweigt und das Existenzgebiet der kristallinischen Flüssigkeit geändert. Der Grad der Änderung wird bedingt durch die Natur des Substituenten und die Häufigkeit seines Vorkommens. Einige Radikale wirken stärker, andere schwächer antikristallinisch-flüssig.

Die stärkste antiliquokristalline Wirkung üben diejenigen Radikale aus, durch die in der unverzweigten Parastellung der kristallinisch-flüssige Zustand hervorgerufen wird. So ist das Azin des Anisaldehyds kristallinisch-flüssig, das des Veratrylaldehyds hingegen nicht:



enantiotrop krist.-fl.

[1]) Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908.
„ B. 41, 2033 [1908].
„ B. 40, 1970 [1907].

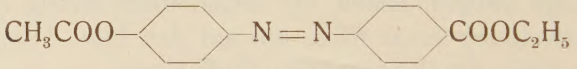


nicht krist.-fl.

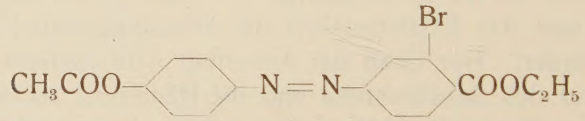
Schwächere antikristallinisch-flüssige Wirkung haben die Kohlenwasserstoffreste Tolyl, Xylyl und Naphtyl.

Mir war die Aufgabe gestellt, den Einfluß der Bromierung auf den liquo-kristallinen Zustand aromatischer Verbindungen näher zu untersuchen. Ich gelangte dabei zu dem Ergebnis, daß der flüssig-kristallinische Charakter durch das Halogen in Ortho- oder Metastellung völlig aufgehoben wird. Schon ein Bromatom vermochte enantiotrop kristallinisch-flüssige Körper in gewöhnliche, amorph schmelzende Verbindungen zu verwandeln.

Der unverzweigte p-Acetoxyazobenzoësäureäthylester



ist enantiotrop kristallinisch-flüssig, die bromierte Verbindung, der p-Acetoxyazo-o-brombenzoësäureäthylester



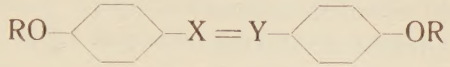
zeigt dagegen ebenso wie die Metabromverbindung keine kristallinisch-flüssigen Phasen.

Ganz dieselben Beziehungen bestehen zwischen der p-Acetoxyazobenzoësäure und den entsprechenden Monobromortho- und Metaverbindungen.

Der Äthylester der p-Azoxybenzoësäure verliert seine enantiotrop kristallinisch-flüssige Eigenschaft, wenn durch Eintritt von Bromatomen Verzweigung bewirkt wird. Der p-Azoxy-m-brombenzoësäureäthylester ist nicht kristallinisch-flüssig.

Die p-Nitrobenzoësäure und die p-Acetoxybenzoësäure sind beide in Mischungen kristallinisch-flüssig, ihre Metabromverbindungen nicht mehr.

Durch Kondensation der p-Amidobenzoësäure mit Anisaldehyd gelangt man zur Anisal-p-amidobenzoësäure, die kristallinisch-flüssig ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei Verkürzung der Kette einer liquokristallinen Verbindung der kristallinisch-flüssige Zustand beeinflußt wird. Entzieht man Verbindungen der Form



das eine OR, so verschwindet die vordem nachweisbare kristallinisch-flüssige Beschaffenheit. Diese Tatsache berechtigte zu der Annahme, daß die Entfernung der CH_3O-Gruppe aus der Anisal-p-amidobenzoësäure gleichfalls zu einem nicht kristallinisch-flüssigen Körper führen würde. Dennoch erwies sich die Benzal-p-amidobenzoësäure nach Beobachtungen von Meye[1]) als kristallinisch-flüssig. Dieses unerwartete Ergebnis veranlaßte mich, die Meyeschen Angaben nachzuprüfen. Meine Untersuchungen führten mich zu dem gleichen Resultate: Die Benzal-p-amidobenzoësäure ist monotrop kristallinisch-flüssig. Leider waren meine Versuche, entsprechende bromverzweigte Verbindungen herzustellen, erfolglos. Weder die Meta-, noch die Ortho-brom-p-amidobenzoësäure ließ sich mit Benzaldehyd kondensieren. Statt dessen gelang mir die Kondensation der p-Amidobenzoësäure mit einem verzweigten Aldehyd, dem Piperonal. Die Piperonal-p-amidobenzoësäure ist gleichfalls monotrop flüssig-kristallinisch, während die unverzweigte Anisalamidobenzoësäure sich als enantiotrop erwies.

Im folgenden habe ich die von mir auf flüssig-kristallinische Beschaffenheit geprüften, verzweigten und unverzweigten Substanzen zusammengestellt. Neue, in dieser Dissertation zum erstenmal beschriebene Verbindungen sind mit * bezeichnet.

p-Nitrobenzoësäure	in Mischungen kr. fl.
p-Nitro-m-brombenzoësäure	nicht kr. fl.
* p-Nitro-m-brombenzoësäuremethylester	„ „ „

[1]) Meye, Dissertation, Halle 1908.

* p-Nitro-m-brombenzoësäureäthylester	nicht	kr. fl.
p-Azoxybenzoësäureäthylester	enantiotrop	kr. fl.
* p-Azoxy-m-brombenzoësäureäthylester	nicht	kr. fl.
p-Azoxybenzoësäuremethylester	„	„ „
* p-Azoxy-m-brombenzoësäuremethylester	„	„ „
* p-Oxyazobenzoësäure	zers. beim	Schmelzen
* p-Oxyazo-m-brombenzoësäure	„ „	„
* p-Oxyazo-o-brombenzoësäure	„ „	„
* p-Oxyazobenzoësäureäthylester	nicht	kr. fl.
* p-Oxyazo-m-brombenzoësäureäthylester	„	„ „
* p-Oxyazo-o-brombenzoësäureäthylester	„	„ „
* p-Acetoxyazobenzoësäureäthylester	enant.	kr. fl.
* p-Acetoxyazo-m-brombenzoësäureäthylester	nicht	kr. fl.
* p-Acetoxyazo-o-brombenzoësäureäthylester	„	„ „
* p-Acetoxyazobenzoësäure	enant.	kr. fl.
* p-Acetoxyazo-m-brombenzoësäure	nicht	kr. fl.
* p-Acetoxyazo-o-brombenzoësäure	„	„ „
p-Acetoxybenzoësäure	in Mischungen	kr. fl.
* p-Acetoxy-m-brombenzoësäure	nicht	kr. fl.
Benzal-p-amidobenzoësäure	monotrop	kr. fl.
* Piperonal-p-amidobenzoësäure	„	„ „
Anisal-p-amidobenzoësäure	enantiotrop	„ „

Die stark antiliquokristalline Wirkung, welche Brom in Ortho- oder Meta-Stellung hat, kann man darauf zurückführen, daß Volum und Gewicht des seitlich vorragenden Bromatoms im Verhältnis zur Länge und Schwere der Kette ziemlich groß sind. Das lineare Molekül verwandelt sich durch die seitliche Bromierung in ein ⊤-förmiges Gebilde, welches im flüssigen Zustand umherwirbelt oder alle möglichen Lagen annimmt und dadurch die Fähigkeit zum Gefüge einachsig anisotroper Kristalle verliert. In Parastellung dagegen — bei Verlängerung des Moleküls — bedingt das Brom nach Versuchen von Bertleff [1]) die Bildung von kristallinischen Flüssigkeiten. Dabei wirkt es etwas schwächer als CH_3-, C_2H_5-, CH_3O-, C_2H_5O- und scheinbar auch schwächer

[1]) Bertleff, Dissertation, Halle 1908.

als Chlor. p-Methoxy- und p-Phenyl-benzal-p-chloranilin sind beide monotrop kristallinisch-flüssig, bei den entsprechenden Bromverbindungen konnten kristallinisch-flüssige Phasen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Dagegen lassen sich sowohl bei dem p-Äthoxybenzal-p-bromanilin als auch bei der entsprechenden Chlorverbindung deutlich liquokristalline Phasen beobachten, während die halogenfreien Verbindungen nicht kristallinisch-flüssig sind.

II. Experimenteller Teil.

A. Unverzweigte bromfreie Benzoësäurederivate.

p-Oxyazobenzoësäure = $OH \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Ich habe diese bisher nicht beschriebene Säure aus der p-Amidobenzoësäure durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenol erhalten. Man löst 20 g p-Amidobenzoësäure — 1 Mol. — in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen auf. Beim Erkalten scheiden sich kleine gelblich gefärbte Kristalle des salzsauren Salzes ab, die auf Zusatz von Wasser wieder in Lösung gehen. Hierauf wird die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur sorgfältig diazotiert, wozu ungefähr 12 g Natriumnitrit erforderlich sind. Diese Diazolösung gibt man allmählich unter Eiskühlung zu einer Lösung von 14,8 g Phenol — 1 Mol. — in verdünnter Natronlauge und sorge dafür, daß die Flüssigkeit alkalische Reaktion beibehält. Unter tiefer Rotfärbung bildet sich das Natriumsalz der Azosäure. Nach einigem Stehen läßt sich durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die freie Oxyazosäure als gallertartiger Niederschlag abscheiden und nach kurzem

Aufkochen bequem absaugen. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + Wasser wird die reine Säure als rotbraunes kleinkristallinisches Pulver erhalten. Sie ist in heißem Wasser sehr wenig löslich, ebenso in Benzol und Chloroform. In Petroläther ist sie unlöslich; dagegen wird sie von Weingeist, Äther und Eisessig leicht gelöst. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzt sie sich zwischen 250 und 260° unter Verkohlung und Gasentwicklung. Infolge dieser Eigenschaft war die Prüfung auf flüssig-kristallinische Beschaffenheit nicht ermöglicht.

p-Oxyazobenzoësäureäthylester = $OH \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$.

Zur Esterifizierung der p-Oxyazobenzoësäure wurden 10 g der rohen Säure mit 50 g absolutem Alkohol unter Zusatz von 10 ccm konz. Schwefelsäure vier Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erkalteten Lösung ließ sich der Ester mit Wasser ausfällen und durch Behandeln mit Sodalösung von der nicht esterifizierten Säure befreien. Hierbei ging ein Teil des Esters in Lösung, der durch mehrstündiges Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden werden konnte. Aus stark verdünntem heißen Weingeist kristallisiert der Körper in schönen langen ziegelroten Nadeln. Schmp. 164°. Nach einmaligem Umkristallisieren wurde der Ester rein erhalten.

Der p-Oxyazobenzoësäureäthylester ist in Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, während er in Ligroin völlig unlöslich ist. Nach dem Schmelzen erstarrt er, ohne eine kristallinisch-flüssige Phase zu zeigen.

0,166 g Substanz gaben bei $t = 21°$ und $b = 760$ mm 15,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
$N = 10{,}37\,\%$	$N = 10{,}51\,\%$.

p-Acetoxyazobenzoësäureäthylester

$$CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5.$$

Diese Acetylverbindung erhielt ich durch dreistündiges Erhitzen von 10 g rohem Ester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat im Kölbchen auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen und nach einigem Stehen abgesaugt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wenig heißem Weingeist erhielt ich die Acetylverbindung rein in orangegefärbten Blättchen. Sie ist in Benzol, Chloroform, Eisessig und Äther sehr leicht löslich, weniger leicht in Weingeist und Petroläther.

Der p-Acetoxyazobenzoësäureäthylester erwies sich, wie zu erwarten war, als liquokristallinisch, und zwar ist er enantiotrop kristallinisch-flüssig:

kr.-fest ⟵ ⟶ kr.-fl. ⟵ ⟶ am. fl.

Der erste Schmelzpunkt liegt bei 99°, der zweite bei 102°. Besonders schön läßt sich der kristallinisch-flüssige Zustand in kleinen Tröpfchen beobachten, während er auf großen Flächen weniger gut hervortritt, da bei diesen die Phasen sehr schnell aufeinander folgen. Kleinste Tröpfchen zeigen unter dem Mikroskop schöne Achsenbilder.

0,1887 g Substanz gaben bei t = 22° und b = 764 mm 14,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N = 8,97 %	N = 8,81 %.

0,162 g Substanz gaben 0,3886 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 65,38 %	C = 65,42 %
H = 5,12 %	H = 5,3 %.

p-Acetoxyazobenzoësäure =

$CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Zwecks Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g der rohen Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat drei Stunden im Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Nach dem Eintragen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser scheidet sich die Acetylverbindung nach einigem Stehen als hellroter Niederschlag am Boden des Gefäßes ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Eisessig wurden einheitliche kleine hellrote Nadelbüschel erhalten. Schmp. 253—254°.

Der Körper ist in Wasser, Benzol und Petroläther unlöslich; in Eisessig, Äther, Weingeist und Chloroform ist er schwer löslich.

Die p-Acetoxyazobenzoësäure ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Beim Aufschmelzen unter dem Mikroskop tritt die kristallinisch-flüssige Phase deutlich auf, hingegen gelingt es nicht, die amorph-flüssige Phase zu erhalten, da der Körper zuvor Zersetzung erfährt.

0,2444 g Substanz gaben 0,5699 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 63,38 %	C = 63,6 %
H = 4,22 %	H = 4,23 %.

Benzoylieren des p-Oxyazobenzoësäure-äthylesters.

Da es mir in keiner Weise gelang, durch Benzoylieren der freien Oxyazobenzoësäure einen einheitlichen Körper zu erhalten, versuchte ich die Benzoylverbindung des Esters darzustellen, weil hier eine Trennung von der als Nebenprodukt sich bildenden Benzoësäure durch Natriumkarbonatlösung leicht zu erzielen sein mußte.

Ich löste einen Teil des Esters in stark verdünnter Natronlauge und versetzte die mit Eis gekühlte Flüssigkeit

nach und nach unter Schütteln mit Benzoylchlorid. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Lösung alkalisch blieb. Es schied sich nach einiger Zeit ein rotbrauner Niederschlag ab, der aus heißem Eisessig + Wasser umkristallisiert wurde, sich aber trotz wiederholten Umkristallisierens unter dem Mikroskop nicht einheitlich erwies. Das Produkt blieb beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bis 315° völlig unverändert, während der ursprüngliche Ester schon bei 164° schmolz. Dieses Verhalten ließ darauf schließen, daß eine Reaktion in dem gewünschten Sinne nicht stattgefunden hatte.

Zu demselben Resultate gelangte ich bei der in gleicher Weise angestellten Behandlung des Esters mit chlorkohlensaurem Äthyl. Hier wurden orangegefärbte kleine Kristalle erhalten, die bis 325° im Schmelzröhrchen unverändert blieben. Auf dem Objektgläschen erhitzt, verkohlte das Produkt ohne zu schmelzen.

B. m-Brombenzoësäurederivate.

p-Nitro-m-brombenzoësäure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung einiger bromverzweigter Verbindungen, die für die kristallinisch-flüssige Beschaffenheit in Frage kommen konnten, wählte ich die p-Nitro-m-brombenzoësäure. Diese ist von Scheulen[1]) aus dem m-Bromnitrobenzol dargestellt worden. Durch Reduktion entstand daraus das m-Bromanilin; durch Nitrieren der Acetylverbindung und darauf folgendes Entacetylieren erhielt er das p-Nitro-m-bromanilin. In diesem ersetzte er die Amidogruppe durch Cyan und gelangte durch Verseifen des Nitrils zur obigen Säure.

Ich versuchte auf einem anderen Wege zu demselben Ziele zu gelangen. Als Ausgangsprodukt diente mir die m-Amidobenzoësäure, die durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung leicht erhalten werden kann. Sie ließ sich

[1]) Ph. Ch. 43II 200.

durch Erhitzen mit Eisessig in die Acetylverbindung überführen, die nach dem Vorgange von Kayser[1]) beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure als Hauptprodukt die p-Nitro-m-acetamidobenzoësäure ergab. Durch Verseifen mit kochender, stark verdünnter Barytlösung resultierte daraus die ebenfalls von Kayser auf diesem Wege dargestellte p-Nitro-m-amidobenzoësäure. Bei glatt verlaufender Reaktion mußte aus dieser Säure nach Ersatz der Amidogruppe durch Brom die p-Nitro-m-brombenzoësäure hervorgehen.

Um diesen Ersatz zu bewirken, verfuhr ich analog der Darstellung der o-Brombenzoësäure aus Anthranilsäure, gelangte aber bei Einhaltung der hierfür von Graebe[2]) gegebenen Vorschriften immer wieder zu meinem Ausgangsmaterial zurück. Graebe gab zu einer Kupferbromürlösung Anthranilsäure und diazotierte unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit. Auf Grund des negativen Ausfalles meiner in dieser Richtung angestellten Versuche modifizierte ich das Verfahren dahin, daß ich zunächst die Diazotierung der p-Nitro-m-amidobenzoësäure vornahm und diese dann zu einer kochenden Kupferbromürlösung fließen ließ. Infolge der geringen Löslichkeit der p-Nitro-m-amidobenzoësäure in Mineralsäuren ließ sich die Diazotierung äußerst schwierig bewirken. Sie führte nur dann zum Ziele, wenn der Ausgangskörper durch anhaltendes Kochen mit einer großen Menge 48prozentiger Bromwasserstoffsäure völlig in Lösung gebracht und durch schnelles Abkühlen für eine möglichst kleinkristalline Abscheidung gesorgt wurde.

Auf diese Weise behandelte ich 6 g reine p-Nitro-m-amidobenzoësäure, diazotierte durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter Eiskühlung, ließ ca. 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gab dann das Reaktionsgemisch in kleinen Portionen zu einer kochenden Lösung von Kupferbromür, dargestellt durch Erhitzen von 5 g Kupfersulfat, 15 g Bromkalium,

[1]) B. 18, 2942.
[2]) A. 276, 56.

4 g Kupfer (granuliert), 5 g konz. Schwefelsäure und 38 ccm Wasser bis zur eingetretenen Entfärbung. Es erfolgte eine dunkelviolette Färbung, die nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser verschwand unter gleichzeitiger Abscheidung eines weißen Niederschlags. Dieser erwies sich nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser identisch mit der von Scheulen dargestellten p-Nitro-m-brombenzoësäure. Schmp. 197°.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0.2046 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 11,7 ccm Barytlösung f = 0,07075 (Indikator: Phenolphtaleïn).

Als Äquivalentgewicht für $C_7H_4O_4NBr$

Berechnet:	Gefunden:
246	246

0,202 g Substanz gaben bei t = 21° und b = 760 mm 10,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_7H_4O_4NBr$:	Gefunden:
N = 5,69 %	N = 5,72 %

Eigentümlicherweise führte die obige Darstellungsmethode nicht immer zu dem gleichen Rohprodukt. Es wurde unter ganz denselben Bedingungen vielmehr häufig eine gelbgefärbte Kristallmasse erhalten, die beim Umkristallisieren farblose Nadeln der Nitrobrombenzoësäure ergab, denen kleine gelbgefärbte warzenförmige Gebilde anhafteten. Dieses Nebenprodukt ließ sich durch noch so häufiges Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, ebenso durch fraktionierte Kristallisation nicht entfernen. Das veranlaßte mich, die Versuchsbedingungen zu variieren. Dabei machte ich die Erfahrung, daß der Ersatz der Amidogruppe durch Brom in der diazotierten p-Nitro-m-amidobenzoësäure auch ohne Gegenwart von Kupferbromür erfolgt. Wurde die in bromwasserstoffsaurer Lösung diazotierte Säure nach zwei- bis dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur allmählich auf dem Wasserbade erwärmt, so trat Stickstoffentwicklung

ein, und es fiel, nachdem diese aufgehört hatte, auf Zusatz von Wasser in der Kälte die p-Nitro-m-brombenzoësäure zuweilen farblos, zuweilen aber auch wieder als gelblich-weiße Kristallmasse aus. Der farblose Niederschlag lieferte, aus Wasser umkristallisiert, ein reines Produkt der Säure, während die gelbgefärbte Kristallmasse die Reindarstellung ebenfalls nicht ermöglichte. Es gelang mir nicht, die Bildung des Nebenproduktes für immer auszuschließen.

Zur Brombestimmung wurde die Säure mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen und das entstandene Bromnatrium nach Volhard titriert.

Angew. 0,2895 g Substanz.
Faktor der Silberlösung f = 0,0995.
Faktor der Rhodanlösung f = 0,1160.
Angewandte Silberlösung 20 ccm.
Verbrauchte Rhodanlösung 7,1 ccm.

Berechnet für $C_7H_4O_4NBr$:	Gefunden:
Br = 32,52 %	Br = 32,23 %

Die p-Nitro-m-brombenzoësäure erwies sich, im Gegensatz zur p-Nitrobenzoësäure, in Mischungen als nicht kristallinisch-flüssig. Sie wurde geprüft in Mischung mit Cinnamenylacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Zimmtsäure und Benzoësäure.

p-Nitro-m-brombenzoësäuremethylester.

Zur Überführung der p-Nitro-m-brombenzoësäure in ihren Methylester wurden 5 g der rohen Säure mit 25 g Methylalkohol unter Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure vier Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser versetzt. Der Ester schied sich als gelblich-weißer Niederschlag ab, der abgesaugt, zur Reinigung mit Natriumkarbonatlösung behandelt und zweimal aus stark verdünntem Methylalkohol unter Anwendung von etwas Tierkohle umkristallisiert wurde. Ich erhielt ihn in schönen, sehr langen seidenartigen Nadeln;

Schmp. 74—75°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigäther, wenig löslich in Petroläther. Der Ester war nicht kristallinisch-flüssig.

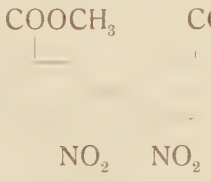
0,1882 g Substanz gaben bei t = 19° und b = 762 mm 9,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_6O_4NBr$:	Gefunden:
N = 5,38 %	N = 5,54 %

p-Nitro-m-brombenzoësäureäthylester.

In analoger Weise wie der Methylester wurde der Äthylester erhalten. Durch Zusatz von Wasser fiel er als weißer Niederschlag aus, der aus sehr verdünntem Weingeist unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert wurde; lange gelblichweiße, garbenförmig zusammengelagerte Nadeln. Schmp. 54—55°. Der Ester ist nicht kristallinisch-flüssig.

6,6'-Dinitro-3,3'-biphenylkarbonsäure-dimethylester.



Ullmann und Bielecki[1]) hatten gefunden, daß sich halogensubstituierte aromatische Verbindungen beim Erhitzen mit feinverteiltem Kupferpulver äußerst glatt in Derivate des Biphenyls umsetzen. Als besonders geeignet erwiesen sich solche Halogenkörper, die eine Nitrogruppe in o-Stellung zum Halogen hatten. Sie stellten auf diese Weise eine Anzahl symmetrischer Biphenylverbindungen dar, die bis dahin nur schwierig zu erhalten gewesen waren, unter anderen auch symmetrische Dinitrobiphenylkarbonsäureester. Ich versuchte, den p-Nitro-m-brombenzoësäuremethylester der

[1]) B. 34, 2183.

gleichen Reaktion zu unterwerfen und gelangte in sehr glatter Weise zu dem bisher noch nicht bekannten 6,6'-Dinitro-3,3'-biphenylkarbonsäuredimethylester.

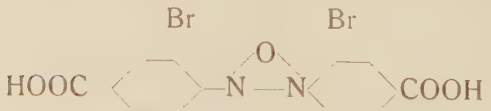
$2^1/_2$ g roher Ester wurden im Reagenzrohr im Schwefelsäurebad geschmolzen und nach und nach 1,25 g Kupferbronze in kleinen Portionen zugegeben. Während des Weitererhitzens wurde das Reaktionsgemisch mit dem Thermometer gut durchgerührt. Bei ca. 180° verdickte sich die geschmolzene Masse plötzlich, während das Thermometer schnell auf 210° stieg. Das Kupfer verlor dabei seinen Glanz. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde die Temperatur — Thermometer in dem Reaktionsgemisch — noch 20 Minuten auf 170—180° gehalten. Der Schmelze ließ sich durch wiederholtes Auskochen mit Toluol der neue Körper entziehen. Er kristallisiert aus dem Extraktionsmittel in langen gelblichweißen Nadeln, ließ sich aus Methylalkohol umkristallisieren, war völlig bromfrei und schmolz bei 163°.

6,6'-Dinitro-3,3'-biphenylkarbonsäuredimethylester ist in Eisessig, Alkohol, Benzol, Toluol leicht, in Petroläther schwer löslich; nicht kristallinisch-flüssig.

0,2164 g Substanz gaben bei t = 19° und b = 762 mm 13,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_8N_2$:	Gefunden:
N = 7,77 %	N = 7,35 %.

p-Azoxy-m-brombenzoësäure.



Ich stellte diese Verbindung nach dem von Loesner[1]) für die Gewinnung von Azoxyverbindungen angegebenen Verfahren durch Reduktion der p-Nitro-m-brombenzoesäure mit Natriumarsenit dar. Man löst 2 g Nitrobrombenzoësäure,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 565.

1,9 g arsenige Säure und 2,8 g Ätznatron in 25 ccm Wasser und erwärmt die dunkelbraun gefärbte Lösung auf dem Wasserbade. Bei 40° erstarrt die Flüssigkeit infolge der Bildung des in Alkali schwer löslichen Natriumsalzes der Azoxybrombenzoësäure. Durch Zusatz von Wasser und weiteres Erhitzen wird der braune Kristallbrei wieder in Lösung gebracht und daraus die freie Säure mit verdünnter Salzsäure als dunkelgelber amorpher Niederschlag abgeschieden. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen stellt sie ein braunes amorphes Pulver dar, das bei 297° unter Zersetzung schmilzt.

p-Azoxy-m-brombenzoësäureäthylester.

Um zu dem Ester zu gelangen, führte ich die Säure zunächst in ihr Silbersalz über. Man neutralisiert die Lösung der Säure in Natronlauge mit verdünnter Salpetersäure, filtriert die neutrale Flüssigkeit in eine die berechnete Menge Silbernitrat enthaltende Lösung, wobei sich das Silbersalz als fleischfarbener Niederschlag ausscheidet. Nach dem Aufkochen läßt es sich bequem absaugen und auswaschen. Vor Licht geschützt, auf dem Tonteller getrocknet, stellt es ein rotbraunes Pulver dar.

Zur Gewinnung des Esters kochte ich 2 g des trockenen Silbersalzes mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl — 1,2 g — und dem acht- bis zehnfachen Volumen Benzol im Wasserbade am Rückflußkühler. Nach einstündigem Erhitzen wurde von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert und dieses zur völligen Entziehung des Esters zweimal mit Benzol ausgekocht. Nach dem Verdunsten des Extraktionsmittels blieb der Ester als braune Kristallmasse zurück, die aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Auf diese Weise erhielt ich kleine braune Blättchen; Schmp. 114°.

Der p-Azoxy-m-brombenzoësäureäthylester ist äußerst leicht löslich in Chloroform, ebenso in Benzol und Aceton; in Alkohol und Äther ist er verhältnismäßig schwer löslich.

Auf dem Objektträger erhitzt, schmilzt er zu einer amorphen Schmelze, die, ohne eine kristallinisch-flüssige Phase zu zeigen, sehr langsam wieder erstarrt.

p-Azoxy-m-brombenzoësäuremethylester.

Auf ganz analoge Weise wie die Darstellung des Äthylesters der p-Azoxy-m-brombenzoësäure führte ich die des Methylesters aus. Er wurde nach dem Verdunsten des Benzols als gelbe Kristallmasse erhalten, die sich aus Methylalkohol umkristallisieren ließ. Es bildeten sich kleine gelbe Nadeln, die sich zu Ästen verzweigten. Schmp. 151—152°.

Wenn auch die Erscheinung, kristallinisch-flüssig zu sein, bei den Azoxybenzoësäureestern auf den Äthylester der Paraazoxybenzoësäure beschränkt bleibt [1]), so nahm ich trotzdem auch bei dem obigen Methylester eine diesbezügliche Untersuchung vor. Dabei erwies sich der Ester als nicht kristallinisch-flüssig.

p-Amido-m-brombenzoësäure.

Die bisher in der Literatur noch nicht bekannte p-Amido-m-brombenzoësäure erhielt ich aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Ich erhitzte die Nitrobrombenzoësäure mit der berechneten Menge Zinn und starker Salzsäure ca. $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, dampfte die Masse zur Trockne ein und nahm mit kaltem Wasser auf. Dabei blieb die Amidobrombenzoësäure ungelöst zurück. Sie wurde zwecks Reinigung mit Sodalösung aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt, abgesaugt und mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Ich erhielt auf diese Weise farblose Nadeln; Schmp. 209°.

Wie später ausgeführt werden wird, läßt sich die p-Amido-m-brombenzoësäure durch direktes Bromieren der p-Acetamidobenzoësäure erhalten, ein Verfahren, das infolge seiner bequemen Durchführung und der leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien der obigen, äußerst umständlichen Dar-

1) Vorlaender, B. 39. 804.

stellungsweise jede Bedeutung nimmt. Außerdem hat die letztere noch den Nachteil, daß sie nur dann zu reinen, für die Analyse brauchbaren Endprodukten führt, wenn von reiner p-Nitro-m-brombenzoësäure ausgegangen wird, die ebenfalls schwierig zu erhalten ist. Im Anschluß an die später mitgeteilte Darstellungsweise wird auf die Eigenschaften der Säure näher eingegangen werden.

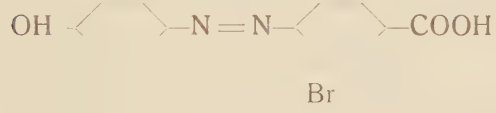
Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,2024 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 13,35 ccm Barytlösung, und 0,2242 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 14,72 ccm Barytlösung f = 0,07075 (Indikator Phenolphtaleïn).

Als Äquivalentgewicht für $C_7H_6O_2NBr$:

Berechnet:	Gefunden:
216	214,3
	215,27

p-Oxyazo-m-brombenzoësäure.



Um diese Säure zu erhalten, versuchte ich die p-Amido-m-brombenzoësäure in derselben Weise wie die bromfreie Säure zu diazotieren und mit Phenol zu kuppeln. Die Schwierigkeit, die sich dieser Aufgabe in den Weg stellte, bestand in der Schwerlöslichkeit der p-Amido-m-brombenzoësäure in Mineralsäuren, wodurch die Diazotierung nur immer in sehr geringem Maße erfolgte. Der größte Teil der Säure blieb ungelöst und unbeeinflußt von dem zugesetzten Natriumnitrit. Ich versuchte diesem hindernden Umstand abzuhelfen durch die Wahl eines passenden Lösungsmittels. Als solches erwies sich Eisessig. In eisessigsalzsaurer Lösung ließ sich die Säure glatt diazotieren und mit Phenol kuppeln.

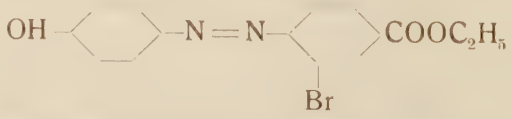
4 g rohe Amidobrombenzoësäure wurden in Eisessig gelöst, mit etwas konz. Salzsäure versetzt und die Lösung so weit abgekühlt, bis sie zu gefrieren begann. Sodann wurde eine Lösung von 1,6 g Natriumnitrit in wenig Wasser nach und nach zugegeben und die diazotierte Lösung eine Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierauf gab ich sie allmählich unter beständigem Umrühren in eine mit einigen Eisstücken versetzte Lösung der berechneten Menge Phenol — 1,8 g — in viel verdünnter Natronlauge und sorgte dafür, daß die Flüssigkeit alkalisch blieb. Auch bei dieser Kuppelung entstand das Natriumsalz der Azosäure unter tiefer Rotfärbung. Nach kurzem Stehen wurde die freie Säure mit verdünnter Salzsäure als roter Niederschlag ausgefällt. Zur Erleichterung des Absaugens der gallertartig abgeschiedenen Azosäure kochte ich auf, wobei sie zum größten Teil in Lösung ging. Beim Erkalten schied sie sich wieder ab und konnte durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig + Wasser in kleinen ziegelroten Nadelbüscheln rein erhalten werden. Schmp. 242—243° unter Zersetzung.

Die Säure ist unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Wasser, ebenso in Weingeist und leichter löslich in Eisessig.

0,2242 g Substanz gaben 0,4013 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9O_3N_2Br$:	Gefunden:
C = 48,6 %	C = 48,81 %
H = 2,8 %	H = 2,89 %.

p-Oxyazo-m-brombenzoësäureäthylester.



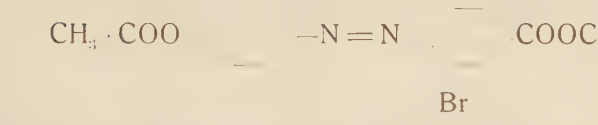
Man erhitzt 5 g p-Oxyazo-m-brombenzoësäure mit 25 g absolutem Alkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung. Auf

Zusatz von Wasser fällt der Ester als roter Niederschlag aus, der sich nach dem Absaugen aus sehr verdünntem Weingeist umkristallisieren läßt. Es bilden sich kleine orangerote schwertförmige Kristalle; Schmp. 180—181°. Der Ester ist nicht kristallinisch-flüssig.

0,1753 g Substanz gaben bei t = 21° und b = 760 mm 12,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$:	Gefunden:
N = 8,02 %	N = 8,14 %

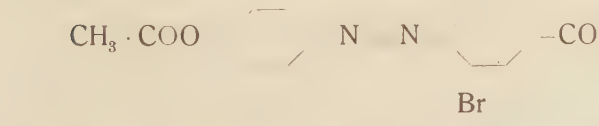
p-Acetoxyazo-m-brombenzoësäure-äthylester.



Der entsprechende rohe Ester wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat drei Stunden im Wasserbad am Steigrohr erhitzt. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser scheidet sich die Acetylverbindung zunächst ölig ab. Nach dem Festwerden erhält man sie durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol in kleinen orangeroten Nadeln; Schmp. 112—113°.

Der Körper erwies sich, im Gegensatz zu der entsprechenden bromfreien Verbindung, als nicht kristallinisch-flüssig.

p-Acetoxyazo-m-brombenzoësäure.



Die Acetylverbindung der Oxyazobrombenzoësäure entstand durch dreistündiges Kochen der Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natrium-

acetat am Steigrohr im Wasserbade. Nach dem Erkalten in Wasser eingetragen, erfolgte eine allmählich fest werdende ölige Abscheidung, die abgesaugt und in verdünnter Natronlauge gelöst wurde. Beim Ansäuern unter Kühlung erfolgte die Abscheidung der Acetylverbindung als rosaroter Niederschlag. Dieser wurde aus wenig Eisessig + Wasser umkristallisiert. Es resultierten kleine rote Nadeln; Schmp. 253° unter Zersetzung. Der Körper ist nicht kristallinisch-flüssig.

p-Oxyazo-m-brombenzoësäureäthylester + Benzoylchlorid, + chlorkohlensaures Äthyl.

Den p-Oxyazo-m-brombenzoësäureäthylester behandelte ich in der gleichen Weise wie die bromfreie Verbindung mit Benzoylchlorid und chlorkohlensaurem Äthyl. Die Resultate waren die gleichen wie die früher erzielten. Es wurden Produkte erhalten. die bis 300° im Schmelzröhrchen unverändert blieben, dann unter Verkohlung vollständige Zersetzung erfuhren.

Darstellung der p-Amido-m-brombenzoësäure durch Bromieren von p-Acetamidobenzoësäure.

Beilstein und Geitner[1]) erhielten beim Behandeln der p-Amidobenzoësäure in angesäuerter wäßriger Lösung mit Bromwasser ein Dibromsubstitutionsprodukt. die 3,5-Dibrom-4-amidobenzoësäure. Alt[2]) bromierte die Acetylverbindung der o-Amidobenzoësäure in wäßriger und essigsaurer Lösung und gelangte in beiden Fällen zu einem Monosubstitutionsprodukt, der 5-Brom-2-acetamidobenzoësäure. Dieses Ergebnis veranlaßte mich, in derselben Richtung Versuche mit der Acetylverbindung der p-Amidobenzoësäure anzustellen, in der Erwartung, hier gleichfalls zu einer Monobromamidobenzoësäure zu gelangen.

[1]) A. 139, 1.
[2]) B. 22, 1644.

p-Acetamidobenzoësäure.

Die Acetylverbindung der p-Amidobenzoësäure ist von A. W. Hofmann [1]) durch Oxydation von p-Acettoluid mit Kaliumpermanganat erhalten worden. Er gibt für sie den Schmelzpunkt 250° — unter partieller Zersetzung — an. Ich gelangte zu dieser Verbindung durch Behandeln von p-Amidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid. Der auf diese Weise erhaltene Körper zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren den Schmp. 255°.

Man versetzt 20 g p-Amidobenzoësäure allmählich mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid — 12,5 g — im Kölbchen. Schon in der Kälte tritt unter starker Wärmeentwicklung lebhafte Reaktion ein, die durch einstündiges Erhitzen im Ölbad auf 130° zu Ende geführt wird. Die weiße Reaktionsmasse behandelt man nach dem Zerreiben in der Reibschale mit verdünnter Salzsäure, um irgend unverändert gebliebene Amidosäure zu entfernen. In Ammoniak gelöst, fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein weißer Niederschlag aus, der aus heißem Wasser in farblosen Nadeln kristallisiert; Schmp. 255°. Ausbeute 21 g an reiner Säure; d. i. 81 % der Theorie.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,2024 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 16,05 ccm Barytlösung f = 0,07075.

Als Äquivalentgewicht für $C_9H_9O_3N$:

Berechnet:	Gefunden:
179	178,24

Bromierung der p-Acetamidobenzoësäure.

Zunächst versuchte ich die Bromierung der p-Acetamidobenzoësäure mit Bromwasser vorzunehmen. Zu dem Zwecke wurde 1 g Säure in viel Bromwasser suspendiert und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Es erfolgte

[1]) B. 18, 2942.

keine Reaktion. Das Bromwasser ließ auch nach mehrtägigem Stehen die Acetylverbindung unverändert. Im Gegensatz hierzu trat Bromierung ein, sobald ich die Einwirkung in essigsaurer Lösung erfolgen ließ. Aber auch hier griff das Brom den Kern nur sehr schwer an. Löste ich die Acetylverbindung in Eisessig auf und versetzte dann mit der berechneten Menge Brom (1 Mol), so versagte die Reaktion sowohl bei Zimmertemperatur als auch beim Erhitzen auf 40—50°. Es wurde bei diesen Versuchen durch Ausäthern das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Suspendierte ich dagegen die p-Acetamidobenzoësäure in wenig Eisessig, so gelangte ich auf Zusatz der berechneten Menge Brom zwar zu einer Monobromacetamidobenzoësäure, jedoch blieb auch hier der weitaus größte Teil der Acetamidobenzoësäure unangegriffen. Anders gestalteten sich die Verhältnisse bei Anwendung von viel überschüssigem Brom, wobei ich die besten Resultate mit guten Ausbeuten unter folgenden Bedingungen erhielt:

5 g Säure (1 Mol.) wurden in 60 g Eisessig suspendiert und allmählich aus einer Bürette 3 Mol. Brom — 4,5 ccm — hinzugegeben. Nach wiederholtem Schütteln war im Verlaufe von dreiviertel Stunden alles in Lösung gegangen. Gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die Reaktion. Aus der Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt als weiße Kristallmasse ab. Diese wurde mit Ammoniak verrieben, wobei außer einem geringen rötlich gefärbten Rückstand alles in Lösung ging. Mit Salzsäure angesäuert und wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert, erhielt ich zentimeterlange farblose Nadeln; Schmp. 227—228°. Der Körper zeigte Bromreaktion und erwies sich auf Grund der Analyse als Monobromacetamidobenzoësäure. Im nachfolgenden wird gezeigt werden, daß wir es hier mit der p-Acetamido-m-brombenzoësäure zu tun haben.

Die bisher noch nicht bekannte p-Acetamido-m-brombenzoësäure ist in heißem Wasser, in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton löslich, in kaltem Wasser kaum, in Äther

und Chloroform nur äußerst wenig, in Benzol und Petroläther nicht löslich.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,2234 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 12,35 ccm Barytlösung f = 0,07075 (Indikator Phenolphtalein).

Als Äquivalentgewicht für $C_9H_8O_3NBr$:

Berechnet:	Gefunden:
258	255

0,1688 g Substanz gaben bei t = 22° und b = 762 mm 8,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_9H_8O_3NBr$:	Gefunden:
N = 5,43 %	N = 5,48 %.

Der in Ammoniak unlösliche Teil wurde zur Reinigung von etwa noch vorhandener Säure mit Natronlauge behandelt und darauf einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Es ging dabei ein farbloser Körper über, der sich in Alkohol leicht löste und aus heißem, sehr verdünntem Weingeist in farblosen langen Nadeln kristallisierte, Schmp. 120°. Er erwies sich identisch mit 2, 4, 6-Tribromanilin. Derselbe Körper schied sich aus dem bromhaltigen Filtrat der mit Wasser gefällten Säure nach mehrtägigem Stehen unter Entfärbung der Flüssigkeit aus und konnte aus dieser ebenfalls durch Wasserdampfdestillation rein erhalten werden.

Entacetylierung der Monobromacetamidobenzoësäure.

Durch Erhitzen während dreiviertel Stunden im Sandbad am Steigrohr mit konz. Salzsäure läßt sich die völlige Entacetylierung der obigen Säure erreichen. Die freie Amidosäure, die sich dabei in Kristallen abscheidet, wird abgesaugt und aus dem Filtrate nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von viel Natriumacetat ein weiterer Teil der Säure gewonnen. Zur Reinignng wird sie in Sodalösung

gelöst, mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt und aus heißem Wasser zweimal, eventuell unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert.

Dieser Monobromamidobenzoësäure kommt auf Grund der noch näher auszuführenden Untersuchungen folgende Konstitution zu:

Die p-Amido-m-brombenzoësäure kristallisiert aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln, für deren Entwicklung in die Länge nur die Wände des Gefäßes ein Hindernis zu bilden scheinen. Es wurden öfter Nadeln von 10 cm Länge erhalten. Erfolgte das Umkristallisieren unter Anwendung von Tierkohle, so blieb das Wachstum der Nadeln eigentümlicherweise auf höchstens 1 cm Länge beschränkt.

Die Säure ist in heißem Wasser, in Weingeist, Äther und Eisessig löslich. In kaltem Wasser ist sie kaum, in Benzol, Chloroform und Petroläther nicht löslich. Salzsäure greift sie, im Gegensatz zur p-Amidobenzoësäure, nur äußerst wenig an. Durch den Eintritt des Broms sind die aminischen Eigenschaften so weit zurückgedrängt, daß Addition mit Säuren nicht mehr möglich ist. Mit zehnprozentiger Natronlauge kann die p-Amido-m-brombenzoësäure stundenlang zum Sieden erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erfahren. Bei 209° schmilzt sie unzersetzt.

Die Darstellung der p-Amido-m-brombenzoësäure durch Bromieren der p-Acetamidobenzoësäure in essigsaurer Lösung und Entacetylieren mit konz. Salzsäure erfolgt bei Einhaltung der hier gegebenen Vorschriften ohne jede Schwierigkeit. Sie führt schnell zum Ziele und liefert gute, reine Ausbeuten. Aus diesen Gründen verdient sie besondere Beachtung und ist vor allen Dingen der leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien wegen der früher ausgeführten, äußerst

umständlichen und zeitraubenden Methode bei weitem vorzuziehen.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,2262 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 14,7 ccm Barytlösung f = 0,07075 (Indikator Phenolphtaleïn).

Als Äquivalentgewicht für $C_7H_6O_2NBr$

Berechnet:	Gefunden:
216	217

0,1932 g Substanz gaben bei $t = 20^0$ und $b = 762$ mm 10,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_7H_6O_2NBr$:	Gefunden:
$N = 6{,}48\ ^0/_0$	$N = 6{,}32\ ^0/_0$.

Konstitutionsermittlung
der Monobromamidobenzoësäure.

Für die nach dem obigen Verfahren erhaltene Monobromamidobenzoësäure gab es die beiden folgenden Strukturmöglichkeiten:

Beide Verbindungen sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Schon auf theoretischem Wege ließ sich die Struktur der hier in Frage kommenden Säure mit einiger Gewißheit erschließen, und zwar auf Grund folgender Betrachtungen:

Tritt in einen einfach substituierten Benzolkern ein weiterer Substituent ein, so unterliegt es meist keiner Schwierigkeit, den Ort, den dieser einnehmen wird, vorauszusagen. Er wird bestimmt durch die Natur des ursprüng-

lich vorhandenen. Man unterscheidet in dieser Hinsicht zwei Arten von Substituenten, solche erster Ordnung, die einen neu hinzutretenden vorzüglich nach der o- oder p-Stellung dirigieren, und solche zweiter Ordnung, die in der Hauptsache m-Stellung bewirken.

Schwieriger hingegen wird die Orientierung, wenn bereits zwei Substituenten vorhanden sind. Hier machen beide ihre dirigierenden Kräfte gleichzeitig auf den hinzutretenden geltend, und je nach der Stärke dieser Kräfte wird die dirigierende Wirkung eine verschiedene sein. In vielen Fällen ist man demzufolge nicht in der Lage, vorauszusagen, welcher Abkömmling entsteht; hier muß der Versuch entscheiden. Bei der p-Amidobenzoësäure gestalten sich die Verhältnisse sehr einfach, so daß eine Lösung der Konstitutionsfrage schon auf theoretischem Wege gegeben werden kann.

Die Gruppe $CH_3 \cdot CONH$ — gehört, wie man in vielen Fällen gezeigt hat, zu den Substituenten erster Ordnung, während die Karboxylgruppe als Substituent zweiter Ordnung anzusprechen ist. In der p-Acetamidobenzoësäure wird demnach die Acetamidogruppe nach der zu ihr gehörigen Ortho- oder Parastellung dirigieren, während die Karboxylgruppe bestrebt sein wird, Metastellung zum Karboxyl zu bewirken. Die Parastellung zur Acetamidogruppe ist im vorliegenden Falle bereits durch die Karboxylgruppe besetzt, so daß für die Acetamidogruppe nur die Orthostellung in Frage kommt. Diese deckt sich aber mit der Metastellung zur Karboxylgruppe. Sonach sind in der p-Acetamidobenzoësäure die dirigierenden Kräfte nach derselben Stelle gerichtet, wodurch der Ort für das eintretende Bromatom bestimmt ist. Folgendes Schema veranschaulicht den dirigierenden Einfluß im vorliegenden Falle:

Auf experimentellem Wege gelang die Konstitutionsermittlung der Monobromamidobenzoësäure

1. durch Überführung in die bekannte 3,4-Dibrombenzoësäure,
2. durch Überführung in die bekannte p-Oxy-m-brombenzoësäure,
3. durch Überführung in die bekannte p-Chlor-m-brombenzoësäure,
4. durch Identifizierung mit der auf dem früheren Wege erhaltenen p-Amido-m-brombenzoësäure und den entsprechenden Azoverbindungen.

Überführung der Monobrom-p-amidobenzoësäure in 3,4-Dibrombenzoësäure.

2 g Bromamidobenzoësäure wurden in Eisessig gelöst und ein Überschuß einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zugegeben. Die klare Lösung diazotierte ich durch Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit — 0,8 g — in 3 ccm Wasser bei Zimmertemperatur. Es schieden sich kleine gelbe Kristalle ab, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad wieder in Lösung gingen, worauf Stickstoffentwicklung eintrat. Nach beendigter Gasentwicklung und erfolgter Abkühlung fiel auf Zusatz von Wasser ein gelblichweißer Niederschlag aus, der nach dem Abklatschen und Trocknen auf dem Tonteller aus Weingeist in farblosen Blättchen kristallisierte; Schmp. 229°. Der Körper erwies sich identisch mit 3,4-Dibrombenzoësäure.

Überführung der Monobrom-p-amidobenzoësäure in p-Oxy-m-brombenzoësäure.

2 g Bromamidobenzoësäure löste ich in wenig Eisessig unter Erwärmen und verdünnte die mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung mit viel Wasser. Die Diazotierung nahm ich in diesem Falle nicht durch Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit vor, weil in dieser Richtung angestellte Versuche gezeigt hatten, daß auf diesem Wege

die gewünschte Säure nicht erhalten werden konnte. Es resultierten vielmehr nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade auf Zusatz von Wasser braune Niederschläge, die durch Behandeln mit verschiedenen Kristallisationsmitteln — Essigäther, Alkohol, Essigäther + Ligroin — unter Anwendung von Tierkohle nicht zur farblosen p-Oxy-m-brombenzoësäure, sondern zu braungefärbten harzigen Produkten führten. Im Gegensatz hierzu gelang der Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl durch Einleiten von salpetriger Säure — aus arseniger Säure und Salpetersäure spez. Gew. 1,33 — in die heiße schwefel-essigsaure Lösung. Diese färbte sich allmählich grün, später rot. Das Einleiten setzte sich so lange fort, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, was nach ungefähr einer halben Stunde erreicht war. Hierauf erhitzte ich noch kurze Zeit zum Sieden. Beim Abkühlen trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines minimalen braunen Niederschlags, der abfiltriert und vernachlässigt wurde. Aus dem Filtrat erhielt ich durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, das sich als geeignetstes Extraktionsmittel erwies, ein rotbraunes Produkt; Schmp. 135 bis 140°. In wenig Essigäther aufgelöst, schieden sich auf Zusatz von drei bis vier Volumen Ligroin braune harzige Verunreinigungen aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der rötlich gefärbte Rückstand nochmals aus Essigäther + Ligroin unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so farblose Nadeln; Schmp. 150°. Dieser Körper erwies sich identisch mit der bekannten p-Oxy-m-brombenzoësäure.

Überführung der Monobrom-p-amidobenzoësäure in p-Chlor-m-brombenzoësäure.

Meine ersten Versuche, die Amidobrombenzoësäure in die Oxysäure zu verwandeln, führten mich zur p-Chlor-m-brombenzoësäure. Ich verfuhr folgendermaßen:

2 g Säure, in Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt, diazotierte ich mit der berechneten Menge

Natriumnitrit — 0,8 g — bei + 5° und erhitzte die Lösung nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Auf Zusatz von Wasser schied sich aus der abgekühlten Lösung ein weißer Niederschlag aus, der aus sehr verdünntem Weingeist in kleinen farblosen Nadeln kristallisierte, die sich stickstofffrei erwiesen; Schmp. 214—215°. Da der Schmelzpunkt der p-Oxy-m-brombenzoësäure, zu der ich auf Grund der theoretischen Strukturermittlung bei normal verlaufender Reaktion gelangen mußte, um 65° tiefer lag, so waren zwei Annahmen möglich:

1. Die Theorie behielt recht; dann lag die Vermutung nahe, daß durch die Behandlung in Eisessiglösung die bisher nicht bekannte Acetoxyverbindung entstanden war, oder die Reaktion war überhaupt nicht in dem von mir gewünschten Sinne verlaufen, es hatte sich keine Oxysäure gebildet.

2. Die Theorie bewahrheitete sich nicht, meine Amidosäure war keine Meta-, sondern eine Orthobromverbindung, und die Reaktion hatte zu der entsprechenden bisher nicht bekannten Oxy-, resp. Azetoxysäure geführt.

Um mir hierüber Klarheit zu verschaffen, versuchte ich den erhaltenen Körper durch einstündiges Kochen sowohl mit Kalilauge, als auch mit konzentrierter Salzsäure zu entacetylieren. In beiden Fällen erhielt ich jedoch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol + Wasser meinen Ausgangskörper zurück. Auch blieben meine Versuche, den Körper zu acetylieren, ohne Erfolg. Diese Tatsachen ließen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe als unwahrscheinlich gelten und darauf schließen, daß die obige Reaktion nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen war. Es war anzunehmen, daß statt des Oxykörpers sich eine andere Verbindung gebildet hatte. Diese Annahme wurde bestätigt durch Identifizierung des Reaktionsproduktes mit der bereits auf anderem Wege von Cohen und Raper[1]) hergestellten

[1]) C. 1904, 2, 1302, Soc. 85, 1269.

p-Chlor-m-brombenzoësäure. Die Reaktion entsprach sonach in ihrem Verlaufe der bei der Darstellung der 3,4-Dibrombenzoësäure ausgeführten.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,1829 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 11,2 ccm Barytlösung f = 0,07075.

0,2142 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 12,95 ccm Barytlösung f = 0,07075 (Indikator Phenolphtaleïn).

Als Äquivalentgewicht für $C_7H_4O_2ClBr$

Berechnet:	Gefunden:
235,4	230,8
	233,8

Die hier stattgefundene Reaktion ist insofern von theoretischem Interesse, als sie die Tatsache, daß der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor allgemein bedeutend schwieriger erfolgt als durch Brom oder Jod, nicht bestätigt. Bei der p-Amido-m-brombenzoësäure wird die Amidogruppe durch Chlor ebenso leicht ersetzt wie durch Brom. Die Reaktion gelingt sogar bei Abwesenheit von Kupferchlorür.

In präparativer Hinsicht verdient die Reaktion aus dem Grunde Beachtung, weil das Ausgangsmaterial nach dem von mir aufgefundenen Verfahren leicht erhalten werden kann und demzufolge ein bequemer Weg zur Darstellung der p-Chlor-m-brombenzoësäure gegeben ist, die bisher nur sehr umständlich von Cohen und Raper aus m-Nitro-p-toluidin erhalten wurde.

Kupplung der Monobrom-p-amidobenzoësäure mit Phenol und Esterifizierung der entstandenen Azosäure.

4 g Säure wurden in derselben Weise wie früher mit Phenol gekuppelt und esterifiziert. Sowohl die freie Azosäure als auch ihr Äthylester erwiesen sich mit den früher dargestellten Verbindungen völlig identisch.

Brombestimmung des Äthylesters der p-Oxy-azo-m-brombenzoësäure.

Angewendet: 0,311 g Substanz.
Faktor der Silbernitratlösung f = 0,0995.
Faktor der Rhodanlösung f = 0,1160.
Angewandte Silberlösung: 20 ccm.
Verbrauchte Rhodanlösung: 9,45 ccm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$:	Gefunden:
Br = 22,92 %	Br = 23 %

Auf Grund dieser experimentellen Untersuchungen erachte ich die Konstitution meiner Amidobrombenzoësäure für genugsam erwiesen und das auf theoretischem Wege vorausgesagte Resultat für bestätigt. Eine weitere Stütze erfährt dieses Ergebnis durch die Tatsache, daß die später von mir dargestellte isomere o-Bromverbindung durch ganz andere Eigenschaften gekennzeichnet ist.

p-Amido-m-brombenzoësäuremethylester.

1,7 g p-Amido-m-brombenzoësäure erhitzte ich mit 10 g Methylalkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad. Nach dem Erkalten fiel der Ester auf Zusatz von Wasser als weißer Niederschlag aus. Er kristallisiert aus verdünntem Weingeist in farblosen Blättchen; Schmp. 105 °.

0,234 g Substanz gaben 0,3544 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_2BrN$:	Gefunden:
C = 41,74 %	C = 41,33 %
H = 3,48 %	H = 3,5 %

p-Amido-m-brombenzoësäureäthylester.

10 g p-Amido-m-brombenzoësäure, 50 g Äthylalkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure erhitzt man unter Rückflußkühlung vier Stunden auf dem Wasserbade. Der Ester kristallisiert aus verdünntem Weingeist in schönen farblosen Kristallen; Schmp. 90—91 °.

0,1936 g Substanz gaben bei t = 22° und b = 762 mm 10,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
N = 5,74 %	N = 5,89 %

p-Oxy-m-brombenzoësäure.

Diese Säure ist auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt worden, einmal von Haehle [1]) durch direktes Bromieren der p-Oxybenzoësäure in Eisessig und weiterhin von Paal [2]) durch Oxydation des p-Oxy-m-brombenzaldehyds mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Das Acetylderivat, das mir als Vergleichsobjekt dienen sollte in Bezug auf liquokristalline Beschaffenheit mit der bromfreien p-Acetoxybenzoësäure, die sich in Mischungen als kristallinisch-flüssig erwiesen hatte, ist bisher nicht bekannt. Um zu ihm zu gelangen, stellte ich mir zunächst die p-Oxy-m-brombenzoësäure nach dem Patentverfahren von Haehle dar, das unter folgenden Bedingungen zu guten Ausbeuten führt:

2 g Säure — 1 Mol. — werden mit 25 ccm Eisessig versetzt, wodurch eben Auflösung erfolgt. Hierzu gibt man aus einer Bürette tropfenweise unter ständigem Schwenken des Kolbens 0,75 ccm Brom — 1 Mol. —. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und scheidet dann, mit Wasser versetzt, eine weiße Kristallmasse ab, die abgesaugt und nach dem Trocknen mit so viel Essigäther versetzt wird, als zu ihrer Auflösung eben erforderlich ist. Fügt man zu dieser Lösung das drei bis vierfache Volumen heißes Ligroin, so erfolgt eine rasche Ausscheidung kleiner weißer Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigäther + Ligroin reine p-Oxy-m-brombenzoësäure liefern.

Brombestimmung nach Carius:

0,2056 g Substanz gaben 0,1774 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_5O_3Br$:	Gefunden:
Br = 36,86 %	Br = 36,72 %

[1]) Friedl. III. 846, D.R.P. 60637.
[2]) B. 28, 2411.

In den vereinigten Mutterlaugen bildeten sich während des Verdunstens breite farblose Nadeln. Nach dem Umkristallisieren aus stark verdünntem Weingeist schmolz der Körper bei 266,5° unter Zersetzung. Mit Eisenchlorid gab er einen rötlichgelben Niederschlag. Auf Grund dieser Eigenschaften und der Analyse war das Nebenprodukt als 3,5-Dibrom-4-Oxybenzoësäure anzusprechen.

Brombestimmung nach Carius:

0,2446 g Substanz gaben 0,3102 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_4O_3Br_2$:	Gefunden:
Br = 54,05 %	Br = 53,96 %

Ganz dieselben Resultate lieferte die Bromierung der p-Oxybenzoësäure in Chloroformlösung, die auf folgende Weise ausgeführt wurde:

Zu einer Lösung von 2 g Säure (1 Mol.) in 80 ccm Chloroform gab ich unter Schütteln des Kölbchens und äußerlicher Wasserkühlung eine solche von 0,77 ccm (1 Mol.) Brom in 20 ccm Chloroform. Nach acht bis zehnstündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich unter Entfärbung der Flüssigkeit eine weiße Kristallmasse abgeschieden, die, in gleicher Weise wie bei dem obigen Verfahren mit Essigäther und Ligroin behandelt, reine p-Oxy-m-brombenzoësäure lieferte. Bei dieser Bromierung entstand die 3,5-Dibrom-4-Oxybenzoësäure ebenfalls als Nebenprodukt.

p-Acetoxy-m-brombenzoësäure.

Man erwärmt 7 g p-Oxy-m-brombenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade im Kölbchen am Steigrohr. Zwischen 60 und 70° tritt Lösung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion behält man diese Temperatur noch kurze Zeit bei und versetzt dann mit Wasser unter äußerlicher Kühlung. Die Acetylverbindung scheidet sich dabei als weißer Niederschlag ab. Rasches Absaugen

und schnelles Trocknen durch Abpressen auf dem Tonteller ist erforderlich, um den Körper vor Zersetzung zu bewahren. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform erhält man farblose Blättchen. Schmp. 102°—103°.

Die p-Acetoxy-m-brombenzoësäure zeigt verhältnismäßig leichte Zersetzlichkeit. Schon beim Aufkochen mit Wasser oder beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol + Wasser und bei sehr langem Liegen an feuchter Luft tritt allmähliche Zersetzung ein. Trotz dieser Neigung zur hydrolytischen Spaltung läßt sich die Acetylverbindung aus ihrer Lösung in Essigsäureanhydrid mit Wasser abscheiden, wenn dabei für gute Kühlung und schnelles Arbeiten gesorgt wird. Die Umgehung der Fällung mit Wasser, durch direktes Abdunsten des Essigsäureanhydrides im Vakuumexsikkator, lieferte mir ebenfalls farblose Blättchen; Schmp. 102—103°.

Die leichte Spaltbarkeit der p-Acetoxy-m-brombenzoësäure läßt sich durch die Tatsache erklären, daß die sauren Eigenschaften der Phenole durch eine Karboxylgruppe in Parastellung sehr verstärkt werden. Fördernd in diesem Sinne wirkt im vorliegenden Falle weiterhin der Einfluß des negativen Bromatoms. Infolge dieses stark sauren Charakters des Phenolhydroxyls in der p-Oxy-m-brombenzoësäure kann man die Acetylverbindung als Säureanhydrid auffassen, dessen leichte Zersetzlichkeit verständlich ist.

In Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton ist die p-Acetoxy-m-brombenzoësäure löslich, in Ligroin unlöslich. Sie stimmt soweit bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse mit der p-Oxy-m-brombenzoësäure überein, unterscheidet sich aber von dieser durch ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, das sie im Gegensatz zur Oxysäure in der Kälte leicht zu lösen vermag.

Die Prüfung auf flüssig-kristallinische Beschaffenheit wurde vorgenommen in Mischung mit Cinnamenylacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Zimmtsäure, Benzoësäure. In allen Fällen konnten flüssig-kristallinische Phasen nicht konstatiert werden.

Brombestimmung:

Angewendet 0,1893 g Substanz.

Angewandte Silberlösung 20 ccm f = 0,0995 verbrauchte Rhodanlösung 10,75 ccm f = 0,1160.

Berechnet für $C_9H_7O_4Br$:	Gefunden:
Br = 30,88 %	Br 31,39 %.

C. o-Brombenzoësäurederivate.

Als Ausgangskörper zur Darstellung der p-Amido-o-brombenzoësäure wählte ich das p-Nitrotoluol. Dieses geht beim Bromieren in das p-Nitro-o-bromtoluol über, das zur entsprechenden Säure oxydierbar ist. Durch Reduktion dieses Nitrokörpers gelangt man zur p-Amido-o-brombenzoësäure.

o-Brom-p-nitrotoluol.

Scheufelen[1]) erhielt diese Verbindung, indem er einige Röhren mit 10 g p-Nitrotoluol, 2,5 g Eisenbromür und 11,7 g Brom beschickte und diese vier bis fünf Stunden auf 70° erwärmte. Mir gelang es, diese Bromierung auch ohne Anwendung von Bombenröhren unter gewöhnlichem Druck im offenen Gefäß auszuführen. Als Bromüberträger sehr geeignet erwies sich bei meiner Darstellungsweise ferrum reductum, das schon in sehr geringen Mengen zugesetzt, vollständige Bromierung bewirkte.

20 g Paranitrotoluol und 1 g ferrum reductum, beide Materialien durch längeres Stehen im Exsikkator völlig von Feuchtigkeit befreit, werden in einem sorgfältig getrockneten Kolben mit Ansatz, der mit einem ebenso gänzlich trockenen Liebigschen Kühler verbunden ist, an dessen anderem Ende sich ein Chlorkalziumrohr befindet, im Wasserbad auf 60° erwärmt. Dabei schmilzt das p-Nitrotoluol. In diese Schmelze läßt man aus einem in eine Kapillare ausgezogenen Tropf-

[1]) A. 231, 172.

trichter, der fast bis auf den Boden des Gefäßes reicht, nach und nach in kleinen Anteilen etwas mehr als die berechnete Menge Brom — 27 g — hinzufließen. Das Brom muß ebenfalls von Feuchtigkeit sorgfältig befreit werden, was durch wiederholtes Schütteln mit konz. Schwefelsäure erreicht wird. Sobald das ferrum reductum sich in Eisenbromür verwandelt hat, tritt lebhafte Reaktion ein, die durch vorübergehendes Entfernen des Wasserbades gehemmt werden kann. Später verläuft die Reaktion zwischen 55 und 60° ruhig unter Entweichen großer Ströme von Bromwasserstoff. Hält man das Wasserbad ständig auf dieser Temperatur, so werden nur äußerst geringe Mengen Brom mit dem Bromwasserstoff fortgerissen. Das Ende der Reaktion kann daran erkannt werden, daß aus dem Chlorkalziumrohr kein Bromwasserstoff mehr entweicht, was nach ungefähr drei bis vier Stunden erreicht ist. Das Reaktionsprodukt erwärmt man noch kurze Zeit auf 70° und gießt es darauf heiß in eine Reibschale, in der es bald zu einem harten Kristallaggregat erstarrt. Dieses wird zerrieben, wiederholt mit Wasser gewaschen und das braungefärbte Kristallmehl im Dampfstrom destilliert. Vom Anfang an geht ein schwer flüchtiges Öl über, das schon im Kühler erstarrt. Aus heißem Alkohol kristallisiert der Körper in harten, langen farblosen Nadeln; Schmp. 77,5°. Die Ausbeute an reinem Material betrug 23 g, d. i. 73% der Theorie.

Dieses Verfahren ist bedeutend einfacher als das von Scheufelen beschriebene und gestattet große Mengen Nitrotoluol in kurzer Zeit in die bromierte Verbindung überzuführen. Es gelingt jedoch nur bei Verwendung sorgfältig getrockneter Materialien und Gefäße. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt das Brom nicht in den Kern, sondern in die Seitenkette ein. Bei meinen Versuchen erfolgte unter diesen Umständen die Reaktion erst bei 95°; das Endprodukt war ein Gemisch des Ausgangskörpers mit p-Nitrobenzylbromid, dessen Gegenwart schon durch den brennenden Schmerz, den es, auf die Haut gebracht, hervorruft, konstatiert werden konnte. Scheufelen weist schon darauf hin, daß der Eintritt

des Broms in die Seitenkette unter ganz den gleichen Bedingungen wie die Substitution in den Kern erfolgt, wenn feuchtes oxydhaltiges Eisenbromür angewandt wird.

p-Nitro-o-brombenzoësäure.

Die p-Nitro-o-brombenzoësäure ist ebenfalls von Scheufelen [1]) dargestellt worden. Er erhielt sie durch Oxydation von p-Nitro-o-bromtoluol mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr. Da mir dieses Verfahren sehr umständlich erschien, weil fernerhin zur Explosionsverhütung auf diese Weise nur immer sehr geringe Mengen oxydiert werden dürfen, versuchte ich die Oxydation unter Umgehung der Bombenröhren ebenfalls im offenen Gefäß vorzunehmen. Scheufelen hatte nach viertägigem Kochen mit Salpetersäure im offenen Gefäß von 6 g Nitrotoluol nur $^1/_2$ g zur Säure oxydiert erhalten. Ich versuchte, auf Grund dieses Ergebnisses durch Anwendung anderer Oxydationsmittel zu besseren Resultaten zu gelangen.

Oxydation mittels Chromsäurelösung.

20 g Kaliumbichromat wurden in 35 ccm Wasser gelöst, mit 28 g konz. Schwefelsäure versetzt und zu der Lösung 8 g reines Nitrobromtoluol zugegeben. Das Gemisch erhitzte ich zunächst sieben Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußküler und später über freier Flamme bis völlige Grünfärbung eintrat. Durch Destillation des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf wurden 5,7 g des unverändert gebliebenen Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Im Destillat konnte freies Brom nachgewiesen werden. Durch Einengen erhielt ich daraus 0,3 g eines weißen Rückstandes, der von Sodalösung aufgelöst wurde und aus heißem Wasser in langen farblosen prismatischen Nadeln kristallisierte. Schmp. 163 bis 164°. Der Körper erwies sich identisch mit der von Scheufelen dargestellten p-Nitro-o-brombenzoësäure.

---

[1]) A. 231, 172.

Sonach war durch die Chromsäurelösung nur ein äußerst geringer Teil des Nitrobromtoluols oxydiert worden; der weitaus größte Teil war nicht in Reaktion getreten, ein anderer hatte Zersetzung erfahren. Weitere Versuche, die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung vorzunehmen, führten ebenfalls zu keinem besseren Erfolg.

Oxydation mittels Kaliumpermanganat.

Da verdünnte Salpetersäure und Chromsäure das p-Nitro-o-bromtoluol nur sehr wenig angriffen, schritt ich zur Oxydation mittels Kaliumpermanganat. Wachendorff[1]), der bei der Oxydation des entsprechenden Nitrochlortoluols mit Salpetersäure und Chromsäure dieselben Erfahrungen gemacht hatte, gelangte durch Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu befriedigenden Ergebnissen. Es war zu erwarten, daß bei analogem Verfahren die Bromverbindung zu demselben Resultate führte, eine Annahme, die der nachfolgende Versuch bestätigt.

2 g Nitrobromtoluol werden in einem Kolben am Rückflußkühler im Sandbad mit ca. 150 ccm Wasser, dem etwas Sodalösung zugefügt ist, mit einer Messerspitze gepulvertem Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung gekocht. Nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Mangansuperoxyd von dem zu einer festen Masse erstarrten Ausgangsmaterial durch Dekantieren und unterwirft letzteres wieder der Oxydation mit wenig Kaliumpermanganat in derselben Weise. Diese Operation setzt man fort, bis die Farbe des Kaliumpermanganats auch nach längerem Kochen bestehen bleibt. Nachdem die dekantierten Flüssigkeitsmengen vom Mangansuperoxyd abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft worden sind, läßt sich aus der vorwiegend kohlensaures Alkali enthaltenden Lösung die Nitrobrombenzoësäure durch verdünnte Salzsäure in weißen Flocken abscheiden. Zur Reinigung löst man die Säure in Ammoniak, fällt wieder mit Salzsäure und kristalli-

[1]) A. 185, 274.

siert aus heißem Wasser um. Es resultieren schöne, lange, prismatische Nadeln. Schmp. 164°.

Die Oxydation des p-Nitro-o-bromtoluols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erfolgt mit befriedigenden Ausbeuten, ist aber in doppelter Hinsicht mit Nachteilen verknüpft. Einmal geht die Reaktion nur äußerst langsam vor sich, so daß zur vollständigen Umwandlung von 2 g Ausgangsmaterial in die Säure die Operation eine Zeitdauer von vier bis fünf Tagen in Anspruch nimmt. Weiterhin wird durch das gebildete Mangansuperoxyd in dem Gemisch von Wasser und öliger Schmelze ein sehr lästiges Stoßen verursacht. Diesem Mißstande konnte in keiner Weise Abhilfe getan werden.

Die verhältnismäßig schwere Angreifbarkeit des Methyls durch Oxydationsmittel ist auf den schützenden Einfluß des Broms in Orthostellung zurückzuführen. Die Oxydation des p-Nitrotoluols geht nach der obigen Methode rasch und vollständig vonstatten.

p-Amido-o-brombenzoësäure.

Die p-Nitro-o-brombenzoësäure läßt sich nicht in der üblichen Weise durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Amidoverbindung überführen. Vielmehr geht sie bei dieser Behandlung, wie Scheufelen[1]) gezeigt hat, unter Abspaltung von Kohlendioxyd in m-Bromanilin über, ein Verhalten, für das sich in der Literatur nur wenige analoge Fälle finden. In der Annahme, daß milder wirkende Reduktionsmittel die Reaktion in normaler Weise herbeiführen würden, versuchte ich durch Anwendung von Eisensulfat und Ammoniak zum Ziele zu gelangen. In der Tat läßt sich auf diese Weise die Reduktion der Nitrogruppe ohne Karboxylzersetzung bewirken, wenn auch die Ausbeuten nur minimal waren.

Man löst die rohe Nitrobrombenzoësäure in einer reichlichen Menge Ammoniak — auf ein Mol. Säure ca. zwölf

[1]) A. 131, 176.

Mol. NH_3 — und gibt hierzu allmählich eine wäßrige Lösung von Eisensulfat — ca. sechs Mol. Nach fünfviertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Reaktion beendet. Das unverändert gebliebene Ferrohydroxyd wird durch längeres Einleiten von Luft völlig oxydiert und die Flüssigkeit nach dem Filtrieren mit Eisessig angesäuert und ausgeäthert. Die rohe, rötlich gefärbte p-Amido-o-brombenzoësäure kristallisiert man aus heißem Wasser mit Tierkohle um. Es bilden sich farblose, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 199° unter Kohlensäureabspaltung.

Die p-Amido-o-brombenzoësäure ist leicht löslich in Äther, Eisessig und Alkohol, schwerer in heißem Wasser.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,1952 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 12,85 ccm Barytlösung f=0,07075 (Indikator Phenolphtaleïn).

Als Äquivalentgewicht für $C_7H_6O_2NBr$

Berechnet:	Gefunden:
216	215.

0,2146 g Substanz gaben 0,307 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_2NBr$:	Gefunden:
C = 38,88 %	C = 39,01 %
H = 2,77 %	H = 2,50 %.

p-Oxyazo-o-brombenzoësäure.

Ganz entsprechend dem bei der Darstellung der isomeren Verbindung angewandten Verfahren, gelangte ich durch Diazotieren der p-Amido-o-brombenzoësäure in eisessig-salzsaurer Lösung und Kuppelung mit Phenol zu der obigen Orthobromverbindung. Sie scheidet sich aus der

alkalischen Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure als brauner Niederschlag ab, der aus Eisessig + Wasser in roten, sich astartig gruppierenden Nadeln kristallisiert. Schmp. 204° unter Zersetzung. Infolge der Zersetzung beim Schmelzen war die Prüfung auf flüssig-kristallinische Beschaffenheit nicht möglich.

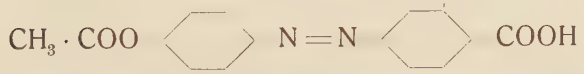
p-Oxyazo-o-brombenzoësäureäthylester.

2 g rohe Säure, 10 g Äthylalkohol und 2 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure erhitzt man vier Stunden im Wasserbad am Rückflußkühler. Wasser scheidet aus dem erkalteten Reaktionsgemisch den rohen Ester als roten Niederschlag ab, der durch Schütteln mit Sodalösung gereinigt wird. Aus heißem verdünnten Weingeist kristallisiert der Ester in roten Nadeln. Schmp. 88°. Nach einmaligem Umkristallisieren wurde er rein erhalten. Er ist nicht kristallinisch-flüssig.

0,1907 g Substanz gaben bei t = 22°, b = 762 mm 13,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$:	Gefunden:
N = 8,02 %	N = 8,06 %.

p-Acetoxyazo-o-brombenzoësäure.



Die Darstellung dieser Verbindung entsprach ganz der ihrer isomeren. Sie scheidet sich durch Wasser direkt als fester Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + Wasser resultieren rote Nadeln. Schmp. 205—206° ohne Zersetzung.

Infolge dieser Unzersetzlichkeit beim Übergange von dem festen in den flüssigen Aggregatzustand war die Prüfung auf kristallinisch-flüssige Beschaffenheit durchführbar und ein Vergleich zwischen dieser durch das Bromatom verzweigten mit der unverzweigten bromfreien Verbindung hier ermöglicht. Im Gegensatz zu der letzteren erwies sie sich als nicht kristallinisch-flüssig.

p-Acetoxyazo-o-brombenzoësäureäthylester.

Wie die isomere m-Bromverbindung wurde auch der o-Bromkörper erhalten. Durch Umkristallisieren aus wenig heißem Weingeist bildeten sich kleine orange gefärbte Nadeln. Schmp. 83—84°.

Der Körper ist nicht kristallinisch-flüssig.

D. Versuche zur Kondensation von Amidobenzoësäuren mit aromatischen Aldehyden.

Benzal-p-amidobenzoësäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

2 g p-Amidobenzoësäure und 1,6 g Benzaldehyd werden zwei Stunden im Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Die Masse schmilzt unter Wasserabspaltung. Das Reaktionsgemisch liefert, aus Benzol umkristallisiert, weiße Blättchen. Schmp. 190—191°.

Die Benzalamidobenzoësäure ist monotrop kristallinisch-flüssig und zeigt zwei feste Phasen.

p-Amido-m-brombenzoësäure + Benzaldehyd.

1 g p-Amido-m-brombenzoësäure und 0,5 g Benzaldehyd wurden vier Stunden im Wasserbad erhitzt. Es trat keine Reaktion ein. Die Amidobrombenzoësäure wurde unverändert zurückgewonnen. Zu demselben negativen Erfolge

gelangte ich beim vierstündigen Erhitzen molekularer Mengen Säure und Aldehyd im Schwefelsäurebad auf 130—135°.

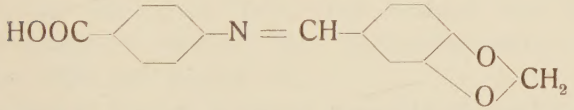
p-Amido-m-brombenzoësäure + Anisaldehyd.

1 g p-Amido-m-brombenzoësäure und 0,7 g Anisaldehyd erhitzte ich vier Stunden im Wasserbade. Da bei dieser Temperatur das Ausgangsmaterial unverändert blieb, versuchte ich durch vierstündiges Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 130—135° zu einem Kondensationsprodukt zu gelangen; jedoch ohne Erfolg. Es trat auch bei dieser Temperatur keine Reaktion ein.

p-Amido-o-brombenzoësäure + Benzaldehyd, + Anisaldehyd.

In ganz derselben Weise wie die p-Amido-m-brombenzoësäure versuchte ich die p-Amido-o-brombenzoësäure mit Benzaldehyd und Anisaldehyd zu kondensieren. Die Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen blieben die gleichen. Leider waren auch diese Versuche erfolglos.

Piperonal-p-amidobenzoësäure.



Man kondensiert 1,2 g p-Amidobenzoësäure und 1,28 g Piperonal durch vierstündiges Erhitzen im Wasserbad. Unter Wasserabspaltung bildet sich eine feste gelbe Masse, die, aus Aceton umkristallisiert, kleine Nadeln ergibt. Schmp. 228—229°.

Die Piperonal-p-Amidobenzoësäure ist in Benzol, Weingeist, Chloroform und Äther sehr schwer, in Eisessig und Aceton leichter löslich. Sie ist wie die Benzal-p-amidobenzoësäure monotrop kristallinisch-flüssig.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Halle auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Vorländer angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Vorländer für die mir freundlichst gewährte Hilfe und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Kurt Reichardt, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 18. Dezember 1881 zu Bitterfeld, Prov. Sachsen, als Sohn des Fabrikbesitzers Hugo Reichardt. Nachdem ich zunächst die Realschule zu Bitterfeld besucht hatte, verließ ich Ostern 1902 die städtische Oberrealschule zu Weißenfels a. S. mit dem Zeugnis der Reife. Mein Interesse für die Chemie, das durch den Unterricht des Herrn Prof. Dr. Wilke an der Oberrealschule zu Weißenfels im weitgehendsten Maße gefördert wurde, bestimmte mich, dieses Studium zu ergreifen. Ich studierte Ostern 1902 bis Oktober 1902 in Halle, darauf vier Semester in Freiburg i. B. und bezog Oktober 1904 wieder die Universität Halle. Ich bestand dort Ende des Wintersemesters 1906/07 das Verbandsexamen und am 19. Mai 1909 das Rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Freiburg: Gattermann, Himstedt, Müller;

in Halle: Aschaffenburg, Baumert, Döbner, Ebbinghaus, v. Fritsch, Klebs, Löning, Lüdecke, Riehl, Scupin, Taschenberg, Vaihinger, Volhard, Vorländer, Walther.

Druck von C. SCHULZE & Co., G. m. b. H., Gräfenhainichen.